

MULTIPHASE SOLID ION- AND ELECTRON CONDUCTIVE FILM HAVING LOW VOLUME PERCENTAGE OF ELECTRON CONDUCTIVE PHASE AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2000229215 (A)

Publication date: 2000-08-22

Inventor(s): CHEN CHIEH-CHENG; PRASAD RAVI; TERRY J MAZANEKKU; BESECKER CHARLES J

Applicant(s): PRAXAIR TECHNOLOGY INC

Classification:

- international: **B01D53/22; B01D71/02; B01J35/06; C01B13/02; C04B35/00; H01B1/08; H01M4/86; H01M8/12; B01J37/02; B01D53/22; B01D71/00; B01J35/00; C01B13/02; C04B35/00; H01B1/08; H01M4/86; H01M8/12; B01J37/00; (IPC1-7): B01D53/22; B01D71/02; C04B35/00; H01B1/08**

- European: **B01D71/02; B01D71/02M; B01D71/02P; B01J35/06B; C01B13/02D4B2; H01M4/86B6; H01M8/12B2B4**

Application number: JP20000023756 20000201

Priority number(s): US19990241611 19990202; US20000488992 20000120

Also published as:

EP1026123 (A2)

EP1026123 (A3)

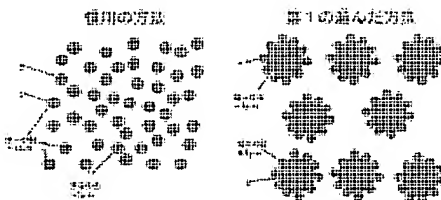
BR0000236 (A)

NO20000509 (A)

CA2297568 (A1)

Abstract of JP 2000229215 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain continuous electron conductivity in a two-phase conductor containing a network in which two continuous phases of ion- and electron conductive materials permeate into each other and the volume of the electron conductive 2nd phase material is made substantially smaller than the conventional permeation limit. **SOLUTION:** The electron conductive film comprises a dense or porous matrix of a multiphase solid electrolyte having at least two continuous phases and exhibiting ion and electron conductivities. One of the phases contains an oxygen ion conductive material (or a mixed conductor). The 2nd phase contains an electron conductive material and constitutes 1-30% of the matrix. The 1st phase is in the form of a mixed metal oxide having ion conductivity. The 2nd phase is an electron conductive metal, alloy or mixed metal oxide dispersed in the matrix.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-229215

(P2000-229215A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース* (参考)

B 0 1 D 53/22

B 0 1 D 53/22

71/02

5 0 0

71/02

5 0 0

C 0 4 B 35/00

H 0 1 B 1/08

H 0 1 B 1/08

C 0 4 B 35/00

H

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-23756(P2000-23756)

(22) 出願日 平成12年2月1日 (2000.2.1)

(31) 優先権主張番号 09/241611

(32) 優先日 平成11年2月2日 (1999.2.2)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 09/488992

(32) 優先日 平成12年1月20日 (2000.1.20)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 392037409

ブラクスエア・テクノロジー・インコーポ
レイテッド

アメリカ合衆国06810-5113コネティカッ
ト州ダンバリー、オールド・リッジバリ
ー・ロード39

(72) 発明者 チューチャン・チャン

アメリカ合衆国ニューヨーク州ゲッツビ
ル、ディア・リッジ・ドライブ123

(74) 代理人 10006/817

弁理士 倉内 基弘 (外1名)

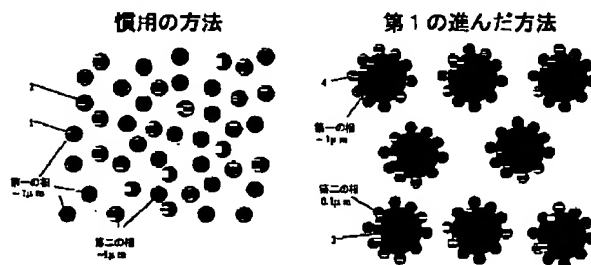
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低容積パーセンテージの電子導電性相を有する多相の固体のイオン及び電子導電性膜並びにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電子導電性第二の相材料の容積が実質的に慣用の浸透極限より減じたイオン及び電子導電性材料の2つの連続的相互浸透性ネットワークを含む二相伝導体に対する連続的電子伝導性を達成するための方法論を提供すること。

【解決手段】 下記を含みイオン及び電子導電性を示す多相固体電解質の密な又は多孔性のマトリクスであって、第二の相が該マトリクスの1〜30パーセントを構成する、当該マトリクスを提供する。イオン導電性を有する混合金属酸化物の形態の第一の相及び当該マトリクス中に分布した電子導電性の金属、合金又は混合金属酸化物である第二の相。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記を含みイオン及び電子導電性を示す多相固体電解質の密な又は多孔性のマトリクスであって、第二の相が該マトリクスの1～30パーセントを構成する、当該マトリクス

イオン導電性を有する混合金属酸化物の形態の第一の相及び当該マトリクス中に分布した電子導電性の金属、合金又は混合金属酸化物である第二の相。

【請求項2】 ポリマーからの金属又は金属酸化物の高温での付着により前記の第二の相を粉末前駆体に取り込ませることにより該粉末前駆体から製造された請求項1に記載のマトリクスであって、該ポリマーが、セラミック材料である前記の第一の相及び金属又は金属酸化物の粒子である前記の第二の相を含む前記のマトリクスを与えるためにキレート化金属分散の重合可能な有機モノマー又はプレポリマー中での重合により製造され、該粒子が該セラミック材料の外表面に結合されている、当該マトリクス。

【請求項3】 少なくとも2種の粉末の混合により製造され、該2種の粉末の少なくとも1つは前記の第一の相と第二の相の混合物を含む、請求項1に記載のマトリクス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般に、固体電解質イオン輸送膜及びかかる膜の製造方法、特に、少なくとも2つの連続相を有するかかる膜に関するものであり、これらの相の一つは酸素イオン伝導性材料(又は、混合伝導体)を含み、第二の相は電子伝導性材料を含み且つ膜容積の少しのパーセンテージを占める。この第二の相は、有機ポリマー中のキレート化金属分散からの金属の析出により膜に取り込まれ得る。或は、この膜は、第一の相の材料と第二の材料の混合物を含む粉末及び第一の相の材料のみを含む第二の粉末よりなる。この発明の目的は、両相間の連続性を保持しつつ、高いイオン輸送のためにイオン性相の容積を最大にし、電子導電性相の容積を最小にして従来技術により達成されたものより低レベルにすることである。その結果の構造は、2つの相互浸透性の連続的なネットワーク(酸素イオン輸送のためのネットワーク及び電子輸送のためのネットワーク)を含む。この発明は、多孔性触媒性表面交換増強を有するイオン輸送膜の製造及び固体酸化物燃料電池用の電極の作成に有用である。

【0002】

【従来の技術】固体電解質イオン輸送膜は、酸素を含むガス流から酸素を分離するための有意の潜在的能力を有する。特に興味深いのは、酸素イオン及び電子の両方を伝導しそれ故に圧力駆動モードで外部電極を使用せずに扱うことのできる混合伝導体材料である。

【0003】イオン性の又は混合された伝導性の膜リア

クターにおいて、無限の選択性で酸素イオンを伝導することのできる固体電解質膜は、酸素含有供給流れと酸素消費(典型的には、メタン含有)生成物又はパージ流れとの間に配置する。これらの膜エレメントは、「酸素選択性」を有し、これは、他の元素の輸送を伴わずに専ら酸素イオンがこの膜を横切って輸送されることを意味する。かかる膜は又、「Reactive Purge for Solid Electrolyte Membrane Gas Separation」と題する欧州特許出願公開第778,069号(Prasad等に発行された)に記載されたようにガス精製適用において用いることもできる。

【0004】酸素イオン伝導性材料と電子伝導性材料の多相混合物よりなる複合セラミック混合伝導体膜が知られている。この型の典型的な多相セラミック組成物は、米国特許第5,306,411号(Mazanec等)及び5,478,444号(Liu等)に開示されている。かかる組成物は又、C.S.Chen等(Microstructural Development, Electrical Properties and Oxygen Permeation of Zirconia-Palladium Composites, Solid State Ionics 76:23-28 (1995)中)によっても教示されている。これらの特許及びこの技術雑誌の論文は、すべて、そのまま参考として本明細書中に援用する。圧力駆動酸素分離における使用に適した膜を開発するためには、純粋なイオン性伝導体に電子伝導特性を加え、それにより、多相混合伝導体を造らなければならない。これは、典型的には、電子伝導性相例えばPt又はPdをイオン性伝導体に、浸透極限を超える容積パーセンテージ(典型的には、30%より多い)で加えて、酸化物のイオン導電性相を伴う連続的な相互浸透性ネットワークとして存在する連続的電子導電性相を得ることにより達成される。

【0005】多相混合伝導体に対して、真の混合伝導体は、ペロブスカイト例えば $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_x$ 、 $\text{La}_{0.2}\text{FeO}_x$ 、 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_x$ その他により例証されるが、単一相で電子とイオンの両方に対する固有伝導度を有する材料である。これらの材料の幾つかは、最高酸素イオン伝導性の幾らか並びに迅速表面交換速度論を有する。米国特許第5,702,999号(Mazanec等)及び5,712,220号(Carolan等)は、酸素分離に有用なこの型の混合酸化ペロブスカイトを開示している。しかしながら、これらの材料に関しては、ガス分離適用における大きな潜在的可能性があるが、それらの使用には幾つかの欠点がある。

【0006】ペロブスカイトを含む殆どの混合伝導体の間における共通の問題は、それらの脆さと引張における低い機械的強度であり、これは、管等の大きいエレメントの製造及び高い信頼性を必要とする商業システムにそれらを展開することを困難にする。これらの問題は、技術雑誌刊行物(例えば、Yamamoto等(Pervoskite-Type Oxides as Oxygen Electrodes for High Temperature Oxidation Fuel Cells, Solid State Ionics 22:241-46(1987)

中) ; 及びB.Fu等 $(Y_{1-x}Ca_x)FeO_{3-\delta}$: A Potential Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells, Proc. 3rd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, S.C.Singhal編, The Electrochem. Soc. Vol.93-4: 276-282(1993)中))において認識され、報告されてきた。

【0007】米国特許第5, 911, 860号は、混合伝導体例えばペロブスカイトと第二の相例えばAg、Pd又はAg/Pd合金よりなる二重相固体電解質イオン輸送材料を開示している。この特許は、セラミック混合された又は純粋なイオン伝導体(例えば、ペロブスカイト)への金属の第二の相の導入が、膜製造中の微小割れを阻止し且つ機械的特性及び/又は表面交換率を増大させる(混合伝導体相のみで与えられたものと比べて)ということを開示する。

【0008】従って、セラミック混合された伝導体への金属の第二の相の導入は、固体電解質イオン輸送膜の製造にとって望ましいことである(電子伝導性を達成するために金属相を必要とするセラミック伝導体だけでなく、真の混合された伝導体例えばペロブスカイトにとっても望ましく、この場合、金属相が機械的特性及び/又は触媒性能並びに所望の電子伝導性を増大させる可能性を増大させる)。金属の第二の相を固体電解質イオン輸送膜中に導入するための従来技術に開示されている最も一般的な技術は、粉末混合である。粉末混合技術の実例は、下記の特許である：

【0009】(A)米国特許第5, 306, 411号(Mazanec等)は、ガス不浸透性の、電子伝導性材料とイオン伝導性材料との多相混合物及び/又はガス不浸透性の、ペロブスカイト構造の単相混合金属酸化物を含む固体電解質イオン輸送膜の製造のための典型的な粉末混合プロセスを開示している。 $La(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O$ 、 $Sr(C_2H_3O_2)_2$ 及び Co_3O_4 の混合物を ZrO_2 媒質及びアセトンと共にポリエチレンジエーミル中に入れ、70時間にわたって回転させた。その結果生成したスラリーをデカントして、室温で乾燥するまで真空蒸留した。これらの固体を、次いで、900℃で12時間にわたり及び1100℃で6時間にわたり、蒸発皿中で、空气中で焼成した。

【0010】(B)米国特許第5, 712, 220号(Carolan等)は、 $La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.62}Fe_{0.21}O_{3-\delta}$ から形成される密な多成分の金属酸化物層を含む膜を開示している。この組成物は、粉末調製技術(種々の適用可能な重量を測定した La_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CoO 、 Fe_2O_3 、及び CuO を混合して12時間にわたってボールミルで粉砕した)により調製された。次いで、この混合物を、空气中で1000℃に24時間にわたって火を通し、その後、室温まで冷却した。次いで、この混合物を、ボールミルにより粉砕し、再混合して、再び火に通した。その結果生成したペロブスカイト粉末を、空气中で、約1〜5ミクロンの粒子寸法まで粉砕し、可塑性、

結合剤及びトルエン溶剤と混合して、テープキャストに適したスリップを形成した。

【0011】(C)米国特許第5, 624, 542号(Shen等)は、第一に、そこに記載のマトリクス中に第二の金属性相を含有させることによるイオン導電性の密な膜の機械的強度の改良に関するものである。この特許の独立クレームは、ある容積パーセントの電子導電性金属相の範囲(10〜50パーセントの範囲)に関して連続的電子導電性を開示している。しかしながら、10パーセントの下限は、20〜35容積パーセントの下限の発見を報告し且つ1〜5パーセントの下限を勧めているこの特許の明細書中での議論(第6欄、第1〜25行)に矛盾するようである。これらの開示が、本願発明者のマトリクス内の20パーセント未満の電子導電性相の容積パーセンテージの好適な限界を示唆し又は記載しているとは考えられない。Shenの特許は、やはり、イオン導電性酸化物と金属の2相よりなる多孔性マトリクスの製造方法を書いていない。実際、Shenの特許により開示された製造方法は、ボールミルによる混合されたイオン-電子導電性セラミック/金属複合体の生産を包含している(セラミック成分を金属粉末又は金属酸化物と混合して粉砕し、その後、成形し、焼結して所望の膜を与えるテップを含む)。この'542号特許による金属とセラミック成分の粉砕は、ボールミル粉砕された金属及びセラミック成分につき約0.5〜1ミクロンの粒子寸法を生じるという。

【0012】第二の相の金属材料を固体電解質イオン輸送膜に加えるための他の技術も公知である。例えば、米国特許第5, 306, 411号(Mazanec等)は、セラミック前駆体成分を脱イオン水に加え、その溶液を吹付け乾燥して約20〜50ミクロンの直径を有する小さい液滴を製造する技術を開示している。次いで、これらの液滴を予備加熱した乾燥空気中で脱水し、約5ミクロンの平均粒子寸法を有する粉末を生成する。

【0013】米国特許第5, 624, 542号(Shen等)は、混合されたイオン-電子導電性セラミック/金属複合体は、化学的真空めっき、浸漬被覆及びゾルーゲルプロセスによっても形成することができることを、一般的に、第6欄の45〜50行に開示している。しかしながら、これらの方法は、それらの結果において、上記の粉末混合及び吹き付け乾燥技術と異なっている。それらは第一の相の膜の形成の後に塗布されるようにデザインされているので、これらの方法は、多層分離膜の製造に複合体混合伝導体膜より適している。従って、これらの従来技術の被覆技術は、金属を固体電解質イオン輸送前駆体材料に、固体電解質イオン輸送膜の形成の前に導入するのに適していない。

【0014】多層分離膜は、当分野で公知である。例えば、Yasutake Teraoka等は、密な混合導電性酸化物の多孔性混合導電性支持体上への付着により形成された固体

状態のガス分離膜を、Jour. Ceram. Soc. Japan, International Ed., Vol. 97, No. 4, p. 458-462及びNo. 5, p. 523-529 (1989)に報告した。この比較的厚い多孔性の混合導電性支持体は、薄い、比較的脆弱な密な混合導電性層に機械的安定性を与える。これらの論文は、2相膜材料を議論していない。他の典型的な多層セラミック膜は、米国特許第4,791,079号(Hazbun); 5,240,480号(Thorogood等); 5,494,700号(Anderson等); 及び5,342,431号(Anderson)に開示されている。

【0015】Anderson等の特許('700)は、金属イオンを重合可能な有機溶媒例えばエチレングリコールに溶解させることにより作成される密な亀裂のない金属酸化物フィルムで被覆された膜支持体の製造方法を開示している。一般に、特許'700の方法は、(1)重合可能な有機溶媒の水性混合物中に溶解された所望の酸化物の金属成分のカチオンを含む出発溶液を調製すること;(2)出発溶液を加熱してポリマー前駆体を形成すること;(3)ポリマー前駆体の薄いフィルムを支持体上に慣用のスピナーコーティング技術を用いて付着させること;及び(4)付着した前駆体フィルムを焼成して、それを多結晶質金属酸化物フィルムに変換することを含む。

【0016】Andersonの特許('431)は、金属酸化物フィルムをセラミック膜上に合体させる方法を開示しており、それは、(a)水中又はアルコール中に懸濁させた金属酸化物粒子の薄いコロイド懸濁液(「ゾル」)を多孔性支持体の一側面から通過させ、(b)溶媒を除去することによりゾルをゲルに変換し、(c)ゲルを乾燥させて「キセロゲル」を形成し、そして(d)キセロゲルを焼結して、限外濾過、逆浸透又はガス分離に有用であるといわれる多孔性金属酸化物セラミック膜を造るステップを含む。

【0017】要約すると、金属性の第二の相の固体電解質イオン輸送膜への導入は、混合イオン-電子導電性セラミック複合体の製造に有用なステップであり、ガス分離及び固体酸化物燃料電池電極のための大きな潜在能力を有する材料を造る。しかしながら、金属性の第二の相を導入するために従来技術において今まで教示されたこれらの技術は、この技術の商業的利用に対する幾つかの困難を提出している。

【0018】例えば、金属性の第二の相を固体電解質イオン輸送膜に導入するための現存する技術は、しばしば、その第二の相の金属性材料を多量に必要とし、これは、コストを増大させ、混合物の一層低いイオン導電性へと導き得る。酸素イオン導電性材料と電子導電性材料よりなる単一の二重相混合伝導体システムにおいては、通常、浸透理論を用いて、混合伝導体システムにおける電子導電性を達成するのに要する第二の(金属性の)相の容積分率を予測する。連続的の第二の相を達成するのに必要な容積分率の最小値は、典型的には、約30%の範囲

になる(もっとも、この値は、個々の成分の相対的大きさに依って著しく変化し得る)。

【0019】従来技術の文献は、金属性の第二の相が、通常、複合体の容積の40%より多くを構成するということを開示している。この量は、典型的には、複合電子/イオン混合伝導体を得るために導電性相が浸透極限より上であることを確実にするために必要である。例えば、技術雑誌の論文 Microstructural Development, Electrical Properties and Oxygen Permeation of Zirconia-Palladium Composites, Solid State Ionics 76:23-28 (1995), C.S. Chen等は、イットリア安定化された立方ジルコニア(YSZ)-パラジウム二重相複合材料が、30容積%のPdを含む非浸透性複合材料よりも遙かに大きい酸素透過性を示す(30~40%の浸透極限を示す)ことを報告した。適合性の第二の相(例えば、Pd、Pt)の高いコストは、従来技術により必要とされる大きい容積と共に、これらの固体電解質イオン輸送膜の商品化を困難にする。

【0020】やはり、第二の相は純粋な電子伝導体であるので、従来技術に典型的な第二の相材料の如何なる過剰使用も、この複合材料の全体的イオン伝導性の減少(酸素輸送における高い性能に対して明らかに望ましくない結果)を生じる。

【0021】金属性の第二の相を加えて機械的特性及び/又は触媒効率を増大させることのできる真の混合伝導体例えばペロブスカイトの場合には(米国特許第08/775,683号参照)、第二の相の導入のための慣用の技術は、それらの使用に由来する利益を減じ得る。従来技術においては、これらの材料の二重相固体電解質イオン輸送粉末は、通常、様々な重量比の第二の相の合金と固体電解質イオン輸送粉末を、慣用の粉末混合プロセスを用いて混合することにより製造された。しかしながら、慣用の粉末混合プロセスにおいて、第二の相の不均一な分散は、混合された材料の均一性の欠如のために、このセラミック複合材料の一層低い機械的強度を生じ得る。

【0022】それ故に、金属又は金属酸化物を、第二の相に必要な材料の量の減少を達成するために及びセラミック膜支持体における金属又は金属酸化物の均一な付着を達成し、それにより膜の機械的特性及び/又は全体的輸送効率を増大させるために、膜を製造する前にイオン性又は混合されたイオン/電子性セラミック膜に取り込ませるための新規な方法に対する要求がある。その結果生成される改良された膜自体に対する要求もある。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】この発明の第一の目的は、電子導電性第二の相材料の容積が実質的に慣用の浸透極限より減じたイオン及び電子導電性材料の2つの連続的相互浸透性ネットワークを含む二相伝導体に対する連続的電子伝導性を達成するための方法論を提供するこ

とである。

【0024】この発明の第二の目的は、セラミック粉末への金属又は金属酸化物の均一な表面付着を与えること及びその結果生成した多相材料から減じた量の第二の相材料を用いて膜を形成することによるか、又はイオン導電性セラミック粉末を第二の二相イオン及び電子導電性粉末とこれら2粉末の浸透極限内で混合し、その結果生成した減じた量の第二の相材料を含む混合物から膜を形成することによる多相固体電解質イオン輸送膜又は多孔性層の改良された製造方法を提供することである。

【0025】この発明の他の目的は、増大した機械的及び／又は触媒特性を有する改良された固体電解質イオン輸送膜を提供することである。

【0026】この発明の更なる目的は、上記の技術を、イオン輸送膜のための多孔性表面交換増強層並びに固体酸化物燃料電池の電極の製造に広げることである。

【0027】これらの及び他の目的は、この発明の下記の詳細な説明を読むことにより明らかとなろう。

【0028】

【課題を解決するための手段】一面において、本発明は、2つの相互浸透性の連続相を含む多相固体電解質イオン輸送膜又は連続的相の第二の相を達成し、 0.01 S/cm 1000°C より大きい電子及びイオンの両方の導電性を得るために従来技術が必要とするより実質的に少ない第二の相を含む多孔性層に関係する。この目的を達成するために、2つの方法を提供する。

【0029】第一の方法により、この膜材料は、イオン伝導体又は混合イオン／電子伝導体を顆粒又はマトリクス形態で含む第一の相、及び第一の相の顆粒の表面を被覆する金属又は金属酸化物の粒子を含む第二の相を含む。この方法は、幾つかのステップを含む。第一に、これらの金属イオンを、重合可能な有機モノマー又はプレポリマー及びキレート化剤を含む水性又は有機混合物中にキレートする。第二に、この混合物を、キレート化金属又は金属酸化物粒子を含む液体ポリマー組成物を与えるために、重合可能な有機モノマー又はプレポリマーを重合させるのに十分な温度に加熱する。第三に、このキレート化金属又は金属酸化物を含む液体ポリマー組成物を顆粒化された第一の相と接触させ、混合して、ポリマー組成物で被覆された顆粒化された第一の相を含む均質な混合物を与える。第四に、この均質な混合物を、ポリマー組成物を燃やして、金属又は金属酸化物の粒子を第一の相の顆粒の表面上に均一に付着させるのに十分な温度に加熱する。最後に、その結果生成した多相の金属被覆された固体電解質粉末を、第一の相の表面上を被覆する多結晶性金属酸化物を形成するために適宜焼成し、その後、更に処理して(例えば、焼結若しくは冷間押出により)所望の多相固体電解質イオン輸送膜を形成する。

【0030】第二の方法は、イオン導電性粉末を複合粉末と混合し、その後その混合物を焼結して所望の全体的

に多孔質の又は非多孔質の構造を達成することによる二重相膜の製造を含む。この複合粉末は、電子及び酸化物イオン導電性相の混合物を個々の粒子のレベルで含む粉末を生成するスプレー熱分解その他の技術により製造することができる。重要な点は、第二の電子導電性相が焼結又は更なる処理の際に連続的ネットワークを形成するということである。酸素輸送膜に関して、少ない導電性相は、典型的には、電子導電性相となり、大部分の相は、酸化物イオン導電性相となるが、その逆も又この発明により構想される。

【0031】この第二の方法の変法は、第一及び第二の方法の組合せを含む。この方法により、第一の粉末を、イオン導電性金属酸化物から前に記載された方法を用いて調製し、次いで、金属の形態の第二の電子導電性相か又は電子導電性の金属酸化物の表面付着を上記の第一の方法の技術を用いて与える。その結果生成した第二の粉末を、次いで、イオン導電性粉末と、両相の連続性を確実にする容積比で混合する。その結果生成した粉末混合物から、次いで、層を形成し、焼結して所望の密な膜又は多孔質の層を得る。この変法は、第二の連続相の非常に低い容積パーセンテージを達成することができる。

【0032】前述の方法により調製した多孔性の又は密な層中の少ない相は、層容積の $0.1\sim 25$ パーセントを好ましくは $1\sim 20$ パーセントを占めるような割合で存在する。

【0033】他の面において、本発明は、多相固体電解質イオン輸送膜自体に関係する。上記の方法の何れかにより適当に作られた膜は、少なくとも一の型のイオン好ましくは酸素を通ずるマトリクス材料を含む。この膜は、マトリクス材料と物理的に区別される少なくとも一の構成要素即ち金属又は金属酸化物の第二の相を含む。この第二の相は、膜の機械的及び／又は触媒的特性を増強し且つ、イオンのみを通ずる酸化物を用いた場合にはその膜に電子導電性を与える。この第二の相は、上記の方法の何れかによって膜中に適当に取り込まれる。この第二の相は、多相膜中に、同様の大きさの粒子のランダムな混合により、通常、膜を横切る構成要素を通る連続的電子導電性を排除する(即ち、一般に許容される浸透極限を下回る)量で存在する。好適な面において、このマトリクス材料は、電子及び酸素イオンの両方の導電性を示し且つ第二の相の金属が銀、パラジウム、その酸化物又はこれらの組合せである混合された伝導体を含む。

【0034】これらの及び他の面は、この発明の下記の詳細な説明を読む際に明らかとなろう。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明は、イオン及び電子導電性相よりなる膜であって、両相が連続的であるがこれらの相の一方好ましくは電子導電性相が通常の浸透極限より低い容積パーセンテージで存在する膜に関係する。膜マトリクス中の少ない相の連続的な低パーセンテージ容積

を達成する方法も記載する。

【0036】本発明は、他の面において、液体ポリマー前駆体をキレート化形態の金属又は金属酸化物のキャリアとして用いる多相の金属又は金属酸化物で被覆された固体電解質イオン輸送粉末の製造方法に係る。図1は、この方法の慣用の方法と比較しての図式表示を示している。慣用の方法においては、イオンを通ずる相1及び電子を通ずる相2の粉末を、浸透理論により支配される限界内の割合で混合する。この発明の第一の方法の生成物は、第二の相材料4例えばPd、Ag又はPd/Ag合金で直接被覆された固体電解質イオン輸送材料3の緩い粉末である。この第二の相を、固体電解質イオン輸送マトリクスの表面上に、顕微鏡的に均一に分散させて結合させる。達成された結果は、マトリクス表面上の金属又は金属酸化物の、金属のキレート化なしで別々の粉末の混合により達成されるよりも一層均一な分布である。更に、これらの二相膜の物理的特性及びイオン輸送特性は、一相の固体電解質イオン輸送膜又は多相膜と比較して、及び慣用の被覆法により製造した被覆された膜と比較して大いに改良されている。

【0037】一層特に、この発明の方法に従って製造された二重相固体電解質イオン輸送膜は、固体電解質イオン輸送マトリクス中に均一に分散している第二の相により特徴付けられる。これらの二重相複合膜は、分散された第二の相の均一性の改善のために増強された機械的及び触媒的特性を示す。更に、分散された第二の相の改善された均一性が浸透閾値の実質的減少を生じることが発見されたが、これは、第二の相の金属の使用を最少にし、それ故、複合固体電解質イオン輸送膜の製造コストを減じる。

【0038】この発明の方法の他の利点は、それが、固体電解質イオン輸送マトリクス中の第二の相につき、慣用の混合法例えば粉末混合により与えられる粒子寸法と比較してずっと小さい粒子寸法を生じることである。説明として、ここに開示した技術により付着された銀又はパラジウムの第二の相の粒子は、約0.1~0.2ミクロンにわたり、又はShen等の方法により生成されたものより約2~10倍小さい。第二の相の粒子の減少した寸法は、用いた金属の所定量に対する金属の露出した表面積を増大させ、それにより、必要な第二の相の材料の正味の容積を必ずしも増大させずに所望の電子輸送を増大させる。

【0039】本発明の方法は、所望の金属又は金属酸化物成分のカチオンを含む出発分散の重合により形成された液体ポリマー前駆体を、キレート化剤及び重合可能な有機モノマー又はプレポリマーと混合して利用する。好適なモノマーは、説明として、エチレングリコールポリアクリルアミド、マロン酸、ポリアクリル酸又はこれらの組合せを含む。有用なキレート化剤には、クエン酸、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)

及びこれらの組合せが含まれる。キレート化剤は、出発分散中に、その分散の重量に対して10~40%の量で、適当に存在する。モノマー又はプレポリマーは、出発分散中に、その分散の重量に対して10~40%の量で、適当に存在する。

【0040】低温では、ポリマー前駆体は、非常に湿潤な特性を有する粘性の液体を形成して均一な被覆を固体電解質イオン輸送粉末の表面上に形成する。この前駆体は、高温で分解し、第二の相の均一な被覆を固体電解質イオン輸送粉末上に残す。

【0041】ここに開示した発明は、構造： $A_x A'_{sA''} B_t B'_u B''_v O_z$ に包含される混合金属導電性酸化物セラミックスに適用可能であることを意図している(式中、A、A'、A''は、第1、2、3族及びfブロックランタニドから、そしてB、B'、B''は、dブロック遷移金属からIUPACが採用した元素の周期律表に従って選択し、 $0 < r \leq 1$ 、 $0 \leq s \leq 1$ 、 $0 \leq t \leq 1$ 、 $0 \leq u \leq 1$ 、 $0 \leq v \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$ であり、xは、化合物の電荷を中性にする化学量論により決定される数である)。好ましくは、列記した構造のA、A'、A''は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムよりなる第2族の金属である。カルシウム又はストロンチウムをも含む説明のためのランタニド含有金属酸化物の組成物は、米国特許第5,817,597号(Carolan等)に記載されている。好適な混合導電性酸化物は、式 $A'_s A''_t B_u B'_v B''_w O_z$ により示される(式中、Aは、ランタニド、Y又はこれらの混合物を表し、A'は、アルカリ土類金属又はそれらの混合物を表し；Bは、Feを表し；B'は、Cr、Ti又はこれらの混合物を表し、B''は、Mn、Co、V、Ni、Cu又はこれらの混合物を表し、そして、s、t、u、v及びwは、それぞれ、0~約1を表し、zは、化学量論による)。

【0042】下記式により表される特に好適なセラミック構造：

【化1】 $A_x A'_{x'} B_y B'_{y'} O_{3-z}$
(式中、Aは、ランタン系元素であり；A'は、適当なランタン系元素ドーパントであり；Bは、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛及びこれらの混合物よりなる群から選択し；B'は、銅であり； $0.1 \leq x < 0.6$ であり； $0.4 < x' \leq 0.9$ であり； $0.1 \leq y \leq 0.9$ であり； $0.1 \leq y' \leq 0.9$ であり； $0.9 < (x+x')/(y+y') < 1.1$ であり；且つzは、化学量論により決定される)。

【0043】好適なセラミック構造のための上記の式で表されるこのセラミック構造は、一般に割り振られた、同時係属中の米国特許出願第(弁理士帳簿番号D-20,642)の主題である。

【0044】ここに開示した発明は、二価又は三価のカ

チオンを含む酸化物(例えば、酸化カルシウム、酸化スランジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン等)と四価のカチオンを含む酸化物(例えば、ジルコニア、トリア及びセリア)の間で形成された酸素イオン導電性の材料又は相をカバーすることも意図している。この多様な公知の固体酸化物移送材料の幾つかは、 Y_2O_3 -安定化された ZrO_2 、 CaO -安定化された ZrO_2 、 Sc_2O_3 -安定化された ZrO_2 、 Y_2O_3 -安定化された Bi_2O_3 、 CaO -安定化された CeO_2 、 Y_2O_3 -安定化された CeO_2 、 Gd_2O_3 -安定化された CeO_2 、 ThO_2 、 Y_2O_3 -安定化された ThO_2 、又はランタニド酸化物若しくはアルカリ土類金属酸化物の何れか1つの添加により安定化された ZrO_2 、 ThO_2 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 若しくは HfO_2 を包含する。酸素イオン伝導能力を示し多相混合物において使用できる多くの他の酸化物が公知であり、それらは、本願の概念に包含される。

【0045】この発明の第二の面に従って、固体電解質イオン輸送膜を提供する。この膜は、顆粒化材料又はマトリクス材料から作られた第一の相(少なくとも一の型のイオン好ましくは酸素イオンを伝導する)及び第二の相を含む。この第二の相(マトリクス材料から物理的に区別される)は、ここに記載した分散によって顆粒化材料又はマトリクス材料の表面上に取り込まれた金属又は金属酸化物を含む。この第二の相は、必要な成分材料の量を最小にし且つ第二の相の浸透閾値をも減少させながら、マトリクス材料内の相の均一性を増大させ、それにより、マトリクス材料の機械的及び/又は触媒特性を増大させる様式で存在する。

【0046】特に有利な多相複合材料は、第一の混合伝導体相例えばペロブスカイト及び第一の混合伝導体相の表面上に均一に分布された金属又は金属酸化物の第二の相よりなる。この第二の相は、膜の微小割れを阻止し、処理及び操作中の個別的大気制御を排除し、そして機械的特性、熱的サイクル性、大気サイクル性及び/又は表面交換速度を混合伝導体相単独のものより改善する傾向がある。この第二の相を、上記の出発分散を用いて、混合伝導体顆粒の表面上に適当に取り込ませる。その結果生成した二重相膜は、その酸素輸送性能を犠牲にすることなく、改善された機械的特性を示し、好ましくは改善された触媒特性をも示す。更に、この第二の相は、焼結

中に生成する構成的その他のストレスを軽減し、混合伝導体相中の微小割れの伝搬を阻止し、それ故、機械的特性(特に、引張り強さ)を有意に改善することができる。焼結中の大気制御を排除できるので、製造は、一層容易であり、低コストである。熱的サイクリング中に大気制御を排除する能力は、一層力を要する実際の系において膜を展開すること及び温度又はガス組成変動により生じる一時的ストレスに一層よく耐えることを実質的に一層容易にする。

【0047】一般に適当なイオン輸送膜材料は、酸素イオンを輸送することのできるイオンのみの及び混合された伝導体を包含する。本発明に従って作製したならば、混合伝導体相は、酸素イオンと電子の両方を、第二の電子導電性相の存在と無関係に輸送することができる。この発明において有用な混合導電性固体電解質の例を、下記の表Iに与えるが、この発明は、そこに列記された材料組成だけに限られるものではない。混合伝導体のみからなるもの以外の密なマトリクス材料も又、この発明により企図される。

【0048】本発明の方法は、セラミック膜に関する共通の問題はそれらの脆弱性であり、張力下での低い機械的強度であるので、セラミック膜製造業界において特に有用である。これは、管等の大きいエレメントの製造及び高い信頼性を必要とする商業システムにそれらを利用することを困難にする。これらの制限は、本発明により克服される。一層特に上記したように、混合伝導体と顕微鏡的に分布された第二の成分の相とからなる二重相材料は、空気中で製造中の膜の望ましくない微小割れを阻止し且つ膜の他の機械的特性を改善する傾向がある。その結果生成した膜は、同様の単一相の混合伝導体相と比較して増大した熱的/大気サイクル性及び表面交換速度を示す。

【0049】膜の表面上の多孔性の被覆として又は固体酸化物燃料電池の多孔性の電極として与えられた場合、膜の表面交換特性は増大される。この場合、多孔度は、優先的に、10パーセントより大きく、細孔半径は、10ミクロンより小さく、一層好ましくは2ミクロンより小さい。

【0050】

【表1】

表 I: 混合導電性固体電解質

	材料組成			
1.	$(La_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fe_y)O_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, δ 化学量論より)			
2.	$SrMnO_{3-\delta}$ $SrMn_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, δ 化学量論より) $Sr_{1-x}Na_xMnO_{3-\delta}$			
3.	$BaFe_{0.5}Co_{0.5}YO_3$ $SrCeO_3$ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$, δ 化学量論より)			
4.	$La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.6}$; $Pr_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.6}$			
5.	$A_xA'_x{}''A''_xB_yB'_yB''_yO_{3-z}$ ($x, x', x'', y, y', y'', z$ すべて 0-1 の範囲; 及び z 化学量論より) 式中: A, A', A'' = 第 1, 2, 3 族及び f-ブロックランタノイドより B, B', B'' = d-ブロック遷移金属より			
6.	(a) Co-La-Bi 型:	酸化コバルト 酸化ランタン 酸化ビスズ	15-75 13-45 17-50	モル % モル % モル %
	(b) Co-Sr-Ce 型:	酸化コバルト 酸化ストロンチウム 酸化セリウム	15-40 40-55 15-40	モル % モル % モル %
	(c) Co-Sr-Bi 型:	酸化コバルト 酸化ストロンチウム 酸化ビスズ	10-40 5-50 35-70	モル % モル % モル %
	(d) Co-La-Ce 型:	酸化コバルト 酸化ランタン 酸化セリウム	10-40 10-40 30-70	モル % モル % モル %
	(e) Co-La-Sr-Bi 型:	酸化コバルト 酸化ランタン 酸化ストロンチウム 酸化ビスズ	15-70 1-40 1-40 25-50	モル % モル % モル % モル %
	(f) Co-La-Sr-Ce 型:	酸化コバルト 酸化ランタン 酸化ストロンチウム 酸化セリウム	10-40 1-35 1-35 30-70	モル % モル % モル % モル %
7.	$Bi_{2-x}M'_xM_yO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, δ 化学量論より) 式中: $M' = Pr, Y, Tm, Yb, Tb, Lu, Nd, Sm, Dy, Sr, Hf,$ $Th, Ta, Nb, Pb, Sn, In, Ca, Sr, La$ 及び これらの混合物 $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ 及びこれらの混合物			

8.	$\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-x/2}$ 式中、 x は0～約1
9.	下記のように米国特許第 5,306,411号 (Mazanec 等)に組成が開示されている $\text{A}_s\text{A}'_t\text{B}_u\text{B}'_v\text{B}''_w\text{O}_x$ 系の材料の1つ: Aは、ランタニド若しくはY、又はこれらの混合物を表し; A'は、7族土類金属又はそれらの混合物を表し; Bは、Feを表し; B'は、Cr若しくはTi又はこれらの混合物を表し; B''は、Mn, Co, V, Ni若しくはCu又はこれらの混合物を表し; そしてs, t, u, v, w及びxは、下記の通りの数である: s/t は、約0.01～100に等しく; u は、約0.01～1に等しく; v は、0～約1に等しく; w は、0～約1に等しく; x は、式中のA, A', B, B', B''の原子価を満足させる数であり;そして $0.9 < (s+t)/(u+v+w) < 1.1$ である
10.	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-d}$ 系の材料の1つ 式中: Mは、Fe又はCoを表し; x は、0～約1に等しく; y は、0～約1に等しく; d は、式中のLa, Sr, Cu及びMの原子価を満足させる数である
11.	$\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-d}$ 系の材料の1つ 式中: Aは、ランタニド、Ru若しくはY又はこれらの混合物を表し; x は、0～約1に等しく; d は、式中のCeとAの原子価を満足させる数である
12.	$\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{FeO}_{3-d}$ 系の材料の1つ 式中: x は、0～約1に等しく; d は、式中のSr, Bi及びFeの原子価を満足させる数である
13.	$\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_z\text{O}_w$ 系の材料の1つ 式中: x は、0～約1に等しく; y は、0～約1に等しく; z は、0～約1に等しく; w は、式中のSr, Fe及びCoの原子価を満足させる数である
14.	<u>二重相混合伝導体 (電子/イオン)</u> $(\text{Pd})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}$ (YSZ = イットリウム安定化されたジルコニア) $(\text{Pt})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}$ $(\text{B-MgLaCrO}_x)_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}$ $(\text{In}_{90}\text{Pt}_{10})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}$ $(\text{In}_{90}\text{Pt}_{10})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}$ $(\text{In}_{95}\text{Pt}_{2.5}\text{Zr}_{2.5})_{0.5}/(\text{YSZ})_{0.5}$ 高温金属性相 (例えば Pd, Pt, Ag, Au, Ti, Ta, W) を付加した 1-13に記載の何れかの材料

【0051】一般に、この第二の相材料の選択における主要な考慮は、難なく明らかである。これらは:(1)第二の相とイオン輸送材料の熱膨張係数(TEC)のマッチ;(2)第二の相とイオン輸送材料の間の化学的適合性;(3)第二の相とイオン輸送材料のマトリクスの間の十分な結合;(4)第二の相の焼結及び冷却中のストレスを軽減する延性;及び(5)低コストを包含する。

【0052】TECマッチは、通常、ストレスは、複合材料をそれが製造中にさらされていた温度から冷却する際に第二の相内又はその周囲に起きるので重要である。第二の相の材料と望まれるより少ないマッチを有する材料の選択は、望ましくない層間剥離又は割れを、膜の製造中及び操作中に課せられた熱的ストレスにより引き起こし得る。これは、イオン輸送材料と第二の相の間の膨

張係数の差を減らすことにより最少にすることができる。

【0053】化学的適合性は、イオン輸送材料の高温操作及び処理が、材料の分解を生じて膜の性能を減じ得るイオン輸送材料と第二の相との間の相互作用及び相互拡散を引き起こすので重要である。それ故、第二の相は、高温での有害な相互作用及び相互拡散を回避するように化学的に不活性であるべきであり又はイオン輸送材料と有害に反応すべきでない。

【0054】十分な結合は、第二の相とイオン輸送材料の間で起きる層間剥離は膜の強度に有害であり得るので重要である。亀裂又は欠陥は、容易に、繋がつて材料の破損を引き起こし得る。

【0055】第二の成分の相の延性は、多くのイオン輸送材料が非常に高い熱膨張係数を有するので重要である。高いTECは、イオン輸送材料の処理及び操作中に高い熱的ストレスを生じ、これは、材料の破損を生じ得る。第二の相の延性は、焼結及び／又は冷却中に生じるストレスを軽減することができる。

【0056】上記の考慮に加えて、第二の相の触媒活性は、好ましくは、複合イオン輸送膜の表面反応速度論を改善する。増大された触媒活性は、そうでなければ一層高いであろう電子導電性相のコストを軽減することができる。

【0057】第二の相は、適当に、単一の金属例えば銀、パラジウム、白金、金、ロジウム、チタン、ニッケル、ルテニウム、タングステン、タンタルであるか又は膜操作温度で安定なかかる金属2種以上の合金である。適当な高温合金には、インコネル、ハステロイ、モネル及びダクロロイが含まれる。銀、パラジウム又は銀／パラジウム合金が、好適である。或いは、第二の相は、セラミック例えばプラセオジム-酸化インジウム混合物、ニオブ-酸化チタン混合物、酸化チタン、酸化ニッケル、酸化タングステン、酸化タンタル、セリア、ジルコニア、マグネシア又はこれらの混合物であってよい。幾つかのセラミックの第二の相(例えば、酸化チタン又は酸化ニッケル)を酸化物の形態で導入し、その後、減圧大気下での操作中に金属に還元することができる。

【0058】下記の実施例を、この発明を特に例示するために特定の材料及び方法を用いて示すが、何れにせよ、この発明を限定するべきではない。

【0059】

【実施例】例I-Ag被覆 $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{CoO}_{3-x}$ (A1)で造られる二重相固体電解質イオン輸送膜Ag20重量%を有するAg(約0.1~0.2 μm)被覆A₁混合導体粉末(平均粒径約1.0 μm 、ワシントン、ウーディンビル、SSC, Inc.、現在Praair Surface Technologies, Inc. から)を、下記の方法によって製造した:
(a) AgNO₃10.2グラムを、H₂O15ml中に

溶解した後に、クエン酸2.9グラム及びエチレングリコール10グラムを溶液中加入した。

(b) 溶液を熱板(約65℃)上で、クリア溶液が得られるまで、攪拌した。

(c) グリシン5グラムを溶液中に溶解し、次いで、約100℃に加熱して水を蒸発させかつキレート錯体の重合を促進した。

(d) 約10分後に、粘稠かつ透明な系が得られた。次いで、A₁25.9グラムを系中に導入し、激しい攪拌を加えて均質な系を得た。

(e) 次いで、系を熱板上で、厚いペーストが得られるまで、約300℃に加熱し、次いで、温度を約500℃に上げて燃焼プロセスを実施した。

(f) 燃焼後に、Ag被覆A₁を、更なる用途用に600℃で4時間焼成し、次いで、粉碎し、篩い分けした。次いで、二重相ディスクを、Ag被覆A₁にPVB(MonsantoのButvar)3重量%を混合することによって調製し、次いで、1.5"(3.8cm)ダイ下で圧力10.4kpsi(71.8MPa)を使用してプレスした。この後に、バインダーの焼尽を、温度を速度1℃/分で25から400℃に上げながら行った。最終の温度を1時間保ち、次いで、ディスクの焼結を、1100℃で2時間、空气中加熱/冷却速度2℃/分で行った。

【0060】焼結したディスクの顕微鏡写真を、ニコンEpiphot 200光学顕微鏡を使用して得た。固体電解質イオン輸送マトリックス内の第二相形成を研究するために、理学miniflexディフラクトメーターを使用してCu K α 線によりX線回折(XRD)分析を行った。焼結したディスク試験片をアルミナテストセル内にAgペーストでシールして使用して酸素透過速度を測定した。テストは、3つの稠密なA₂ディスク(在来の混合粉末によるAg20重量%を有するA₁)及び厚さの減少する(1.1mmから0.3mmに)3つの稠密なA₃ディスク(本発明によるAg20重量%で被覆されたA₁)に関して空気/ヘリウム勾配下で900℃で行った。ガス組成を分析しかつ酸素流束を計算するために、HP 5890 Gas Chromatograph及び酸素分析計を使用した。

【0061】図3及び図4は、在来の粉末加工方法及び本発明の方法によって造ったディスクの光学顕微鏡写真を示す。本発明の方法によって得られたディスク(図4)は、在来の粉末混合プロセスによって造られたディスク(図3)に比べて、A₁マトリックスにおける第二相(白色領域)の一層微細なかつ一層均一な分散を示した。X線回折("XRD")結果(図5)は、A₁マトリックス内のAgコーティングの形成を示す。それは、また、AgコーティングとA₁マトリックスとの間の良好な適合性を、その他の検出し得る相を何ら形成しないで示す。図6は、A₁、A₂及びA₃について900℃に

おけるディスクを通る O_2 流束を1/厚さの関数として示す。1. 1mm~0.6mmディスクについて、3つの組成物の O_2 流束は、匹敵しうるものである。0.3mmディスクについて、 A_3 の O_2 流束(5.9 sccm/cm²)は、 A_1 及び A_2 の O_2 流束(3.2及び4.5 sccm/cm²)に比べて、相当に大きい。1/tとともに O_2 流束が増大することは、また、 A_3 に関し、その他の2つの試験片に比べて一層直線的であり、これは、表面交換速度が、この物質に関し、一層急速であることを示唆する。 A_3 の表面速度論の増進は、 A_1 マトリックスの表面上に良く分散された微細な第二相(Ag)に起因することができる別の特徴である。

【0062】例I I-50Pd/Ag(50Pd/50Ag)被覆 $La_{0.2}Sr_{0.8}Fe_{0.69}Co_{0.1}Cr_{0.2}Mg_{0.01}O_x$ で造られる二重相固体電解質イオン輸送膜(本明細書以降、 B_1)

20重量%の50Pd/50Ag(約0.1~0.2 μ m)被覆 B_1 混合導体粉末(平均粒径-1.0 μ m、ワシントン、ウーディンビル、SSC, Inc.、現在Praxair Surface Technologies, Inc. から)を、下記の方法によって製造した:

- (a) $AgNO_3$ 3.94グラム及びPd(NO_3)₂ 5.42グラムを、 H_2O 15ml中に溶解した後に、クエン酸2.24グラム及びエチレングリコール28グラムを溶液に加えた。
- (b) 溶液を熱板(約65℃)上で、クリア溶液が得られるまで、攪拌した。
- (c) グリシン5グラムを溶液中に溶解し、次いで、約100℃に加熱して水を蒸発させかつキレート錯体の重合を促進した。
- (d) 約10分後に、粘稠かつ透明な系が得られた。次いで、 B_1 粉末20グラムを系中に導入し、激しい攪拌を加えて均質な系を得た。
- (e) 次いで、系を熱板上で、厚いペーストが得られるまで、約300℃に加熱し、次いで、温度を約500℃に上げて燃焼プロセスを実施した。
- (f) 燃焼後に、50Pd/50Ag被覆 B_1 を、更なる用途用に600℃で4時間焼成し、次いで、粉碎し、篩い分けした。

【0063】二重相バーを、50Pd/50Ag被覆 B_1 粉末にPVB(MonsantoのButvar)3重量%を混合することによって調製し、次いで、角形のダイで圧力10.4 kpsiを使用してプレスした後に、バインダーの焼尽プロセス(1℃/分で25から400℃に及び1時間保つ)を行い、1250℃で2時間、空気中加熱/冷却速度2℃/分で焼結した。

【0064】 B_2 (本発明による50Pd/50Ag 20重量%を有する B_1)の4つのバー試験片に関して、室温3点曲げテストを行った。すべての試験片(30×

4×3mm)を切断し、合成ダイヤモンドディスクを使用して研磨した後に、エッジ欠陥を回避するテストを行った。図5は、同様のテスト条件下での B_2 及び B_3 の試験片の曲げ強さ比較を示す。 B_3 について、平均曲げ強さ25.0 kpsi(172MPa)が得られた。 B_2 の平均曲げ強さ(23.0 kpsi(159MPa))に比べて、約10%の増進が得られており、これは、 B_2 の機械的強さが、コーティング粉末プロセスによって、均一な微細に分散された第二相により向上されることができしことを示す。

【0065】例I I I-50Pd/50Ag被覆 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}$ で造られる二重相固体電解質イオン輸送膜(本明細書以降、 C_1)

C_1 粉末で被覆された20重量%(13容積%)の50Pd/50Ag(約0.1~0.2 μ m)(平均粒径約1.0 μ mを有する酸素イオン導体、ワシントン、ウーディンビル、SSC, Inc.、現在Praxair Surface Technologies, Inc. から)を、下記の方法によって製造した:

- (a) $AgNO_3$ 3.94グラム及びPd(NO_3)₂ 5.42グラムを、 H_2O 15ml中に溶解した後に、クエン酸2.24グラム及びエチレングリコール28グラムを溶液に加えた。
- (b) 溶液を熱板(約65℃)上で、クリア溶液が得られるまで、攪拌した。
- (c) グリシン3.5グラムを溶液中に溶解し、次いで、約100℃に加熱して水を蒸発させかつキレート錯体の重合を促進した。
- (d) 約10分後に、粘稠かつ透明な系が得られた。次いで、 C_1 粉末20グラムを系中に導入し、激しい攪拌を加えて均質な系を得た。
- (e) 次いで、系を熱板上で、厚いペーストが得られるまで、約300℃に加熱し、次いで、温度を約500℃に上げて燃焼プロセスを実施した。
- (f) 燃焼後に、50Pd/50Ag被覆 C_1 を、更なる用途用に600℃で4時間焼成し、次いで、粉碎し、篩い分けした。

【0066】二重相ディスクを、50Pd/50Ag(13容積%)被覆 C_1 粉末にPVB(MonsantoのButvar)3重量%を混合することによって調製し、次いで、1.5"ダイ下で圧力10.4 kpsiを使用してプレスした後に、バインダーの焼尽プロセス(1℃/分で25から400℃に及び1時間保つ)を行い、1250℃で2時間、空気中加熱/冷却速度2℃/分で焼結した。

【0067】焼結したディスク試験片をアルミナテストセル内にAgペーストでシールして使用して酸素透過速度を測定した。テストは、 C_2 ディスク(在来プロセスによるPd 50容積%を混合した C_1)及び C_3 ディスク(本発明の方法による50Pd/50Ag 13容積%

で被覆された C_1) に関して空気/ヘリウム勾配下で900℃で行った。ガス組成を分析しかつ酸素流束を計算するために、HP 5890 Gas Chromatograph及び酸素分析計を使用した。 C_3 (50Pd/50Ag13容積%) は、1250℃で焼結した後には2点インピーダンス測定によって電気伝導性であることが分かった、これは、本発明の方法を使用してパーコレーション限界を在来の粉末混合プロセスから生じる33容積%から約13容積%に減少させることができることを示す。本発明を使用する第二相のコストは、在来の粉末混合プロセスのコストから約3倍低減させることができる。図6は、空気/ヘリウム勾配下で900℃における C_2 及び C_3 ディスクの酸素流束比較を示す。 C_3 の酸素流束は、 C_2 の酸素流束に比べてわずかに大きい。この結果は、 C_2 の酸素流束を、本発明のプロセスにより金属酸化物表面コーティングの生成する均一な表面分散(及び小さい粒径)を利用することによって向上させることができることを立証する。これは、金属酸化物第二相を減少させた量で使用するのを助成する。

【0068】第二方法(図2)は、スプレー熱分解又はその他の適した方法によって製造される、イオン伝導性粉末5を複合イオン及び電子伝導性粉末6と混合し、次いで混合物を焼結して総括多孔質又は非多孔質構造を所望の通りに達成することによって二重相膜を調製する。第二粉末は、イオン及び電子伝導性物質のミックスを個々のグレイン(grain)のレベルで含みかつ第二電子伝導性相が焼結する際に連続網状構造を形成することが重要である。

【0069】電子伝導性相は、下記を含むことができる：銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、ニッケル、これらの金属の中から選ぶ合金、Haynes 230合金のような耐食性の種々の合金、酸化ビスマス、プラセオデミニウム-インジウム酸化物混合物、セリウム-ランタン酸化物混合物、チタン酸化物混合物、 $Ln_2Ru_2O_7$ (Ln =ランタニド又はアルカリ土類金属、又はペロブスカイト構造の電子伝導性混合金属酸化物、ペロブスカイトは、一般式 $[A_aA'_b][B_xB'_y]O_{3-\delta}$ を有し、式中、 A は、第IIA属金属、Mg、Ca、Sr、Ba、又はこれらのある混合物から選び、 A' は、ランタニド又はアクチニド、La、Y、Ce、Or、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、又はU、又はこれらのある混合物から選び； B' は、Fe、Mn、Cr、V、又はTi、又はこれらのある混合物の中から選び； B は、Cu又はNi又はこれらのある混合物の中から選び； $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ；及び δ は他の金属の原子価から求める)のようなドーパント。任意の電子伝導性相が、本発明の範囲内である。

【0070】種々の電子伝導性相成分へのプリカーサー

(前駆物質)塩を採用することができる。これらの塩は、ニトレート、カーボネート、オキサレート、クロリド、アセテート、スルフェート、又は加工条件下で分解して所望の第二相を発生する任意のその他の塩にすることができる。第二相の塩又はその他の形態を、スプレーコーティング、含浸、スラリーコーティング、又は第二相プリカーサーを大部分の相の表面の上に分布させることの目的を達成する当分野で知られている任意のその他の在来の技術によって薄いフィルムとして塗布することができる。

【0071】酸化物イオン伝導性相は、下記のような任意の酸化物イオン伝導性物質にすることができ、これらに限定しない：安定化されたジルコニア、安定化されたビスマス酸化物、オーリビリウス(aurivillius)相、又は酸化セリウム単独或はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、La、Ga、Al、又はMg、Ca、Sr、もしくはBaのようなアルカリ土類のような、一層低い価の酸化状態(< 4)をもたらしかつ酸化物イオン空格子点の形成を助成することができる任意のその他の元素でドーパしたもの。ドーパント金属は、セリア中に0.01~50モルパーセント存在することができるが、通常2~30モルパーセントが最良のイオン伝導性をもたらす。

【0072】方法の変法(図2)は、先に検討した第一方法の手順から取り入れることに関係する。この場合に、電子伝導性相7を第一相粒子の一部8の表面の上に分布させる。生成する粒子に、次いで第一相粒子の残りの部分9を混合し、混合物から稠密な膜又は多孔質相を形成し、次いで焼結する。第二相の塩又はその他の形態を、スプレーコーティング、含浸、スラリーコーティング、又は第二相プリカーサーを大部分の相粒子の第一部分の表面の上に分布させることの目的を達成する当分野で知られている任意のその他の在来の技術によって薄いフィルムとして塗布することができる。好適な方法は、キレートされた第二相金属イオンを含有するポリマープリカーサーに第一相粉末の一部8を混合した後に、プリカーサーを約80℃で乾燥して粉末の表面の上にコーティングを形成し、次いでプリカーサーを分解して第一相粉末の表面の上に第二相の薄い非結晶性コーティングを形成することを含む。コーティングの密度及び表面形態学は、プリカーサーの濃度及びケミストリーによって調節することができる。このようにして得られた被覆されたコーティングに第一相粒子の残りの部分9を前に加工した通りの2つの粉末のパーコレーションの範囲内の割合で混合する。

【0073】例えば、第一相の粒子に組み合わせた容積の10パーセントを構成する第二相のコーティングを付与し、次いで第一相の粒子を40~60容積比で混合するとすれば、生成する物質は、依然連続した網状構造を

備えながら、単に第二相を4パーセントだけ含有することになる。上記の技術は、また、混合伝導性ペロブスカイトの機械的性質をパラジウムのような少数の金属性相を入れることによって改良するのに採用することができることに留意すべきである。この場合に、依然均一な分布を保ちながら、値段の高い金属性相の容積を最少にすることができることは、有意の経済的な利点を有する。

【0074】その他の二重相膜について、適した相及びプリカーサーを選択することができる。これは、水素イオン、カーボネート、スルフェート、ニトレート、アンモニウム、硫黄、又はその他の原子又は分子イオンを輸送する膜のような膜を含むことになる。

【0075】発明の二重相膜のいずれにも、酸素活性化及び再結合のために必要と考えられるいわゆる3相接触領域を高めるために、随意に本発明の方法に従って調製する多孔質層を、一方の側又は両方の側上に被覆することができる。電子伝導性相を多孔質層において大部分の相で有して広く分離された電子伝導性短絡を接続し、膜全体にわたって電流を平均化することによって、起き得る局部電流密度問題を減少させることが望ましくなり得る。多孔質層は、最適な有効性のために、5ミクロンよりも厚くし、10パーセントよりも大きな多孔度、及び2ミクロンよりも小さい細孔半径を有すべきである。

【0076】上述した方法によって調製される多孔質又は稠密層における少部分の相は、層容積の0.1~25パーセント、好ましくは層容積の1~20パーセントを占めるような割合で存在する。イオン及び電子伝導率は、1000℃において0.01 S/cmよりも大きい。

【0077】特定例

Pd、Ce、及びGd塩の混合物を、完成粉末においてPd金属40容積%を発生する比でスプレー熱分解することによって、複合粉末を調製した。この粉末を、標準方法で調製したCeGdOと50/50混合物で混合した。その物質を、Pd20容積%を含有する生成した混合物と十分に混合した。粉末混合物を、次いでプレスして厚さ1mm、直径25mmのディスクにし、1500℃で焼結した。ディスクを膜テスト反応装置にはめ込み、1000℃に加熱した。膜の一方の側を大気空気に暴露しかつ他方の側を低い酸素分圧に暴露した時に、優れた酸素流束が得られ、それにより連続した電子及びイオン伝導性を示した。

【0078】3つの上述した方法の内のいずれかに従って造られる発明の利点は、下記である：i) イオン伝導性相の容積分率が大きくなることにより、酸素流束が大

きくなる；ii) Pt又はPdのような値段の高い第二金属性相の使用が少なくなることにより、値段の高い膜又は多孔質相が少なくなる；iii) 第二金属性相によって調製する時に、機械的及び触媒的性質が改良される。

【0079】本発明の方法に従って調製される薄い多孔質及び稠密な層を多孔質支持体上に付着させることは、十分に本発明の範囲内である。優先的に、これらは、YSZ、セリア、アルミナのような一層強く一層値段の安い金属酸化物又はHastalloy又はInconelのような耐酸化性金属合金から造る。これらの支持体は、多孔度が25パーセントよりも大きく、細孔半径が2ミクロンよりも大きい、好ましくは5ミクロンよりも大きいことを特徴とすべきである。

【0080】発明を上記にその特定の実施態様によって説明してきたが、多くの変更、変更態様、及び変法を本明細書中に開示する発明の概念から逸脱しないでなすことができることは明らかである。よって、特許請求の範囲に記載する精神及び広い範囲内に入るそのような変更、変更態様、及び変法をすべて包含することを意図する。本明細書中で引用する特許出願、特許及びその他の刊行物は、すべて、それら全体を援用する。

【図面の簡単な説明】

【図1】慣用の合成経路及びこの発明の膜の第一の製造方法を表す図式表示である。

【図2】この発明の膜の第二の製造方法の2つの具体例を示す図式表示である。

【図3】約165倍の倍率で示した慣用の粉末混合プロセスにより作られたディスクの最適な顕微鏡写真である。

【図4】約165倍の倍率で示した本発明により作られたディスクの最適な顕微鏡写真である。

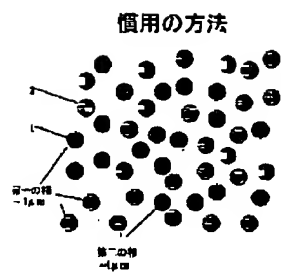
【図5】本発明の粉末マトリクス(A₁マトリクス)上の銀被覆(Ag被覆)の形成を示すX線回折パターンである。

【図6】厚みの関数としての酸素流束の、900℃における、単一相ディスク(A₁)、慣用の二重相ディスク(A₂)及び本発明の二重相ディスク(A₃)の間の比較を描いたグラフである。

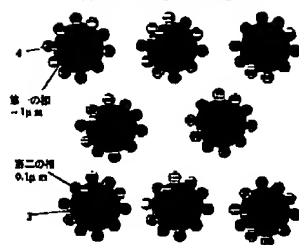
【図7】慣用のディスク(B₂)と本発明のディスク(B₃)の曲げ強さの比較を描いたグラフである。

【図8】空気/ヘリウム勾配下での、900℃での、慣用のディスク(C₂)と本発明のディスク(C₃)の間の酸素流束の比較を描いたグラフである。

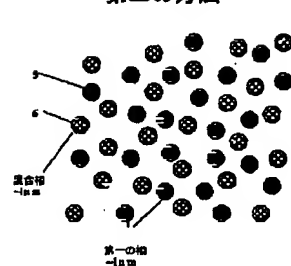
【図1】



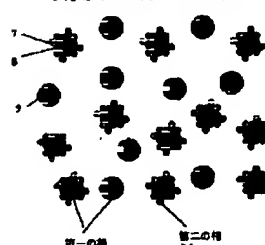
第1の進んだ方法



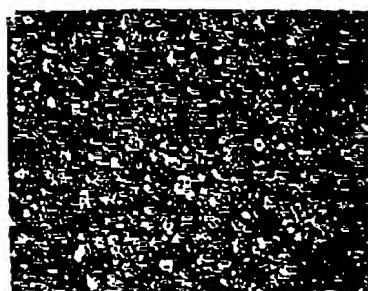
第二の方法



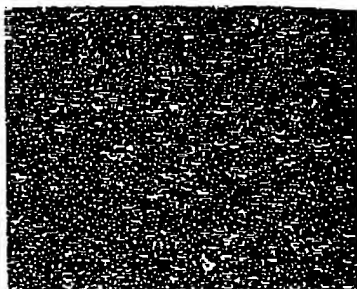
改変した第二の方法



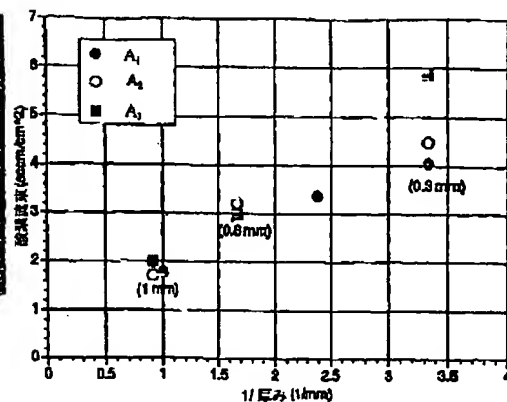
【図3】



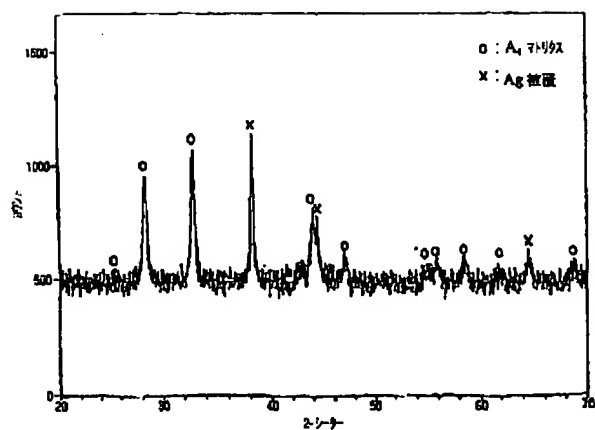
【図4】



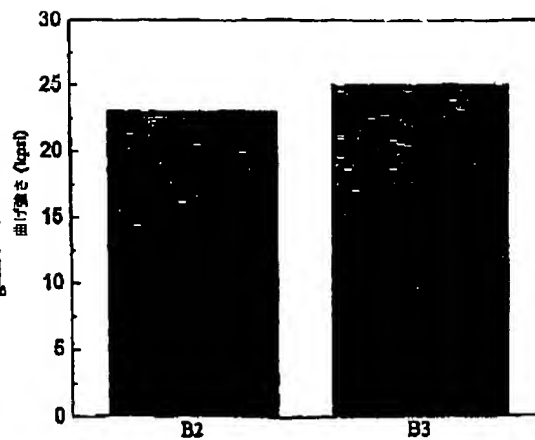
【図6】



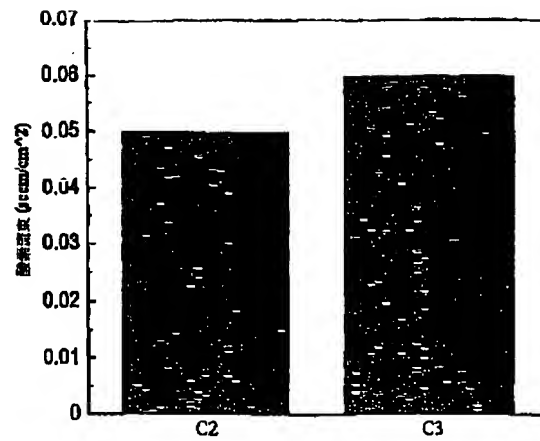
【図5】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 ラビ・プラサド
アメリカ合衆国ニューヨーク州イースト
アマスト、ヤードリー・レイン12

(72)発明者 テリー・ジェイ・マザネック
アメリカ合衆国イリノイ州ネイパービル
ブルックデイル・ドライブ1626 ナンバー
14

(72)発明者 チャールズ・ジェイ・ベセッカー
アメリカ合衆国イリノイ州バティビア、ス
ペンサー・レイン1392